

10/5323080

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037885 A1

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 59/50, 59/40</p> <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013571</p> <p>(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)</p> <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p> <p>(30) 優先権データ:<br/>特願 2002-311114<br/>2002 年 10 月 25 日 (25.10.2002) JP<br/>特願 2003-79836 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 臼井 健敏 (USUI, Taketoshi) [JP/JP]; 〒236-0057 神奈川県横浜市金沢区能見台6丁目35-4-101 Kanagawa (JP). 大山 義光 (OHYAMA, Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒211-0041 神奈川県川崎市中原区下小田中3丁目18-15-205 Kanagawa (JP).</p> | <p>(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).</p> <p>(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.</p> <p>(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類:<br/>— 国際調査報告書</p> <p>2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。</p> |
|--|---|



WO 2004/037885 A1

(54) Title: CAPSULE TYPE HARDENER AND COMPOSITION

(54) 発明の名称: カプセル型硬化剤及び組成物

(57) Abstract: A capsule type hardener which comprises a core comprising an amine hardener (A) and a capsule film surrounding the core, wherein the capsule film has groups (x) absorbing infrared rays with a wavenumber of 1,630 to 1,680 cm<sup>-1</sup> and/or groups (y) absorbing infrared rays with a wavenumber of 1,680 to 1,725 cm<sup>-1</sup> and comprises an epoxy resin cured with the amine hardener (A), and the proportion of the core to the capsule film is from 100/1 to 100/100 by weight.

(57) 要約: アミン系硬化剤 (A) を含むコアと、及び該コアを被覆するカプセル膜とを含むカプセル型硬化剤であって、該カプセル膜が、波数 1630~1680 cm<sup>-1</sup> の赤外線を吸収する結合基 (x) 及び/又は波数 1680~1725 cm<sup>-1</sup> の赤外線を吸収する結合基 (y) を有し、アミン系硬化剤 (A) を硬化剤とするエポキシ樹脂の硬化物を含み、コアとカプセル膜との質量比が 100:1~100:100 である上記カプセル型硬化剤。

## 明 細 書

## カプセル型硬化剤及び組成物

## 5 技術分野

本発明は新規なエポキシ樹脂組成物用潜在性硬化剤に関する。更に詳しくは、低温硬化性と貯蔵安定性が共に優れ、かつエポキシ樹脂との配合が容易であり、また、良好な硬化物特性を与える潜在性硬化剤及びそれを用いたエポキシ樹脂組成物に関する。

## 10 背景技術

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、及び接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。現在一般に使用されているエポキシ樹脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の二液を混合する、いわゆる二

## 15 液性のものである。

二液性エポキシ樹脂組成物は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤とを別々に保管し、必要に応じて両者を計量、混合した後、使用する必要があるため、保管や取り扱いが煩雑である。

## 20 ず、その上、可使用時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができません、配合頻度が多くなり、能率の低下を免れない。

こうした二液性エポキシ樹脂配合品の問題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂組成物が提案されてきている。例えば、ジシアンジアミド、 $\text{BF}_3$ -アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがある。

25 しかし、これらの潜在性硬化剤のうち、貯蔵安定性に優れているものは、硬化温度が高く、一方、低温で硬化するものは貯蔵安定性が低く、例えば $-20^\circ\text{C}$ 等の低温で貯蔵する必要がある。例えば、ジシアンジアミドは、配合品の貯蔵安定性は、常温保存の場合に6ヵ月以上であるが、 $170^\circ\text{C}$ 以上の硬化温度が必要である。この硬化温度を低下させるために硬化促進剤を併用すると、例えば $130$

℃での硬化が可能であるが、一方、室温での貯蔵安定性が不十分であり、低温での貯蔵を余儀なくされる。従って、低温硬化性と貯蔵安定性が共に優れる組成物を与える硬化剤が強く求められている。

その要求に対し、アミン系硬化剤のコアを特定のシェルで被覆した所謂マイクロカプセル型の硬化剤が提案され、低温硬化性と貯蔵安定性の両立に関して一定の成果を上げている。例えば、特開平1-70523号公報では、特定のアミン系硬化剤をコアとし、上記アミン化合物とエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤と、エポキシ樹脂とからなる一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤が開示されている。

10   しかし近年、特に電子機器分野において、回路の高密度化や接続信頼性の向上に対応するため、またモバイル機器の軽量化として耐熱性の低い材料を使用するために、あるいは生産性を大幅に改善する目的で、接続材料の一つとして用いられる一液性エポキシ樹脂組成物に対して、貯蔵安定性を損なわずに、硬化性の一層の向上が強く求められてきており、従来技術ではその達成は困難であった。

#### 15   発明の開示

本発明は、速硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物及びそれを得るための潜在性硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温又は短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、及び高い封止性が得られる異方導電性材料、導電接着材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のアミン系硬化剤をコアとし、そのコアを、特定のカプセル膜が該コアに対して特定の比率で被覆したカプセル型硬化剤が上記目的に適合し得ることを見出した。この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

25   即ち、本発明は、下記の通りである。

1) アミン系硬化剤(A)を含むコアと、及び該コアを被覆するカプセル膜とを含むカプセル型硬化剤であって該カプセル膜が、波数1630~1680  $\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(x)及び/又は波数1680~1725  $\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(y)を有し、アミン系硬化剤(A)を硬化

- 剤とするエポキシ樹脂の硬化物を含み、コアとカプセル膜との質量比が100 : 1 ~ 100 : 100である上記カプセル型硬化剤。
- 2) カプセル膜のカーボン13核磁気共鳴スペクトルにおいて、47 ~ 57 p p mの間の最大ピーク高さに対する37 ~ 47 p p mの間の最大ピーク高さの
- 5 比が3以上である上記1) 記載のカプセル型硬化剤。
- 3) アミン系硬化剤 (A) の160℃での熔融粘度が10 Pa · s以下である上記1) 又は2) 記載のカプセル型硬化剤。
- 4) アミン系硬化剤 (A) が1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有する上記1) ~ 3) のいずれかに記載のカプセル型硬化剤。
- 10 5) アミン系硬化剤 (A) の全塩素量が400 p p m以下である上記1) ~ 4) のいずれに記載のカプセル型硬化剤。
- 6) アミン系硬化剤 (A) が全塩素量400 p p m以下のエポキシ樹脂 (B) とアミン化合物 (C) との反応生成物である上記1) ~ 5) のいずれかに記載のカプセル型硬化剤。
- 15 7) エポキシ樹脂 (D) の全塩素量が400 p p m以下である上記1) ~ 6) のいずれかに記載のカプセル型硬化剤。
- 8) カプセル膜が、アミン系硬化剤 (A) とエポキシ樹脂 (D) との反応生成物であるシェルと、結合基 (x) 及び/又は結合基 (y) を有する中間層からなる上記1) ~ 7) のいずれかに記載のカプセル型硬化剤。
- 20 9) 上記1) ~ 9) のいずれかに記載のカプセル型硬化剤100質量部、及びエポキシ樹脂 (E) 10 ~ 50, 000質量部を含むマスターバッチ型硬化剤。
- 10) エポキシ樹脂 (F) を100質量部、及び上記1) ~ 8) のいずれかに記載のカプセル型硬化剤又は上記9) 記載のマスターバッチ型硬化剤又はこれらの混合物をカプセル型硬化剤の全量が0.1 ~ 100質量部となる量で含有し、そ
- 25 れらを主成分とするエポキシ樹脂組成物。
- 11) エポキシ樹脂 (F) を100質量部、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、及びグアニジン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化剤 (G) を1 ~ 200質量部、及び上記1) ~ 8) のいずれか1項記載のカプセル型硬化剤又は上記9) 記載のマスターバッチ型硬化剤又はこれらの混合物をカプ

セル型硬化剤の全量が0.1～100質量部となる量で含有し、それらを主成分とするエポキシ樹脂組成物。

12) 上記10) 又は11) のエポキシ樹脂組成物を含有する異方導電材料。

13) 上記10) 又は11) のエポキシ樹脂組成物を含有する導電性接着材料。

5 14) 上記10) 又は11) のエポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着材料。

15) 上記10) 又は11) のエポキシ樹脂組成物を含有する封止材。

発明を実施するための形態

以下本発明を更に詳しく述べる。

本発明のカプセル型硬化剤は、アミン系硬化剤(A)を含むコアをカプセル膜が  
10 被覆している。

本発明で用いられるアミン系硬化剤(A)としては、エポキシ樹脂用アミン系硬化剤が好ましく、低分子アミン化合物とアミンアダクトが挙げられる。これらは併用することができる。

低分子アミン化合物としては、一級、二級及び／又は三級アミノ基を有する低  
15 分子化合物が挙げられる。

一級アミノ基を有する低分子化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレン  
トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチ  
レンジアミン、イソホロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキ  
シル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、メタキシレンジアミン、ジ  
20 ミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン  
等の一級アミン類；ジシアングアニド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、  
プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグア  
ニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等の  
グアニジン類；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒ  
25 ドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ  
安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒド  
ラジド、マレイン酸ジヒドラジド等の酸ヒドラジド類が例示される。

二級アミノ基を有する低分子化合物としては、ピペリジン、ピロリジン、ジフ  
ェニルアミン、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール

等が例示される。

- 三級アミノ基を有する低分子化合物としては、1-シアノエチル-2-ウンデシル-イミダゾール-トリメリテート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類や、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N, N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ（4, 3, 0）-ノネン-5、ピリジン、ピコリン等が例示される。

アミンアダクトは、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物及びエポキシ樹脂（B）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とアミン化合物（C）とを反応して得られるアミノ基を有する化合物である。

- アミンアダクトの原料として用いられる、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物及びエポキシ樹脂（B）を下記に示す。

カルボン酸化合物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

- スルホン酸化合物としては、例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

イソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げる事ができる。

- 脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げる事ができる。

脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 4-イソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチ

ル) -シクロヘキサン、1, 3-ビス (2-イソシアナトプロピル-2イル) -シクロヘキサン等を挙げることができる。

- 芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げることができる。

脂肪族トリイソシアネートの例としては、1, 3, 6-トリイソシアネートメチルヘキサン、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチル等を挙げることができる。

- ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート化合物から誘導されるポリイソシアネートが例示される。上記ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。
- 15 尿素化合物としては、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、エチル尿素、t-ブチル尿素等が挙げられる。

エポキシ樹脂 (B) としては、モノエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか、又はそれらの混合物が用いられる。

- モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等を挙げることができる。

- 25 多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化した

- ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等として挙げられる多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂と、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシド等が例示される。
- 20 アミンアダクトの原料として用いられる、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物及びエポキシ樹脂(B)のうち、エポキシ樹脂(B)が高い硬化性と貯蔵安定性に優れており好ましい。

- エポキシ樹脂(B)としては、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を高めることができるので、多価エポキシ化合物が好ましい。多価エポキシ化合物としては、
- 25 アミンアダクトの生産性が圧倒的に高いので、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは、硬化物の接着性や耐熱性が優れるため多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂であり、更に好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂である。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂とビスフェノールFをグリシジル化したエポキシ樹脂が一層好ましい。ビスフェノールAを



グリシジル化したエポキシ樹脂が更に一層好ましい。

エポキシ樹脂 (B) の全塩素量は、高い硬化性と貯蔵安定性の両立のためには、400 ppm以下が好ましい。より好ましくは300 ppm以下であり、より好ましくは200 ppm以下であり、より好ましくは180 ppm以下であり、より好ましくは171 ppm以下であり、より好ましくは100 ppm以下であり、より好ましくは80 ppm以下であり、更に好ましくは50 ppm以下である。

また、シェル形成反応のコントロールを容易にするためには、全塩素量は、0.01 ppm以上が好ましく、より好ましくは0.02 ppm以上であり、より好ましくは0.05 ppm以上であり、より好ましくは0.1 ppm以上であり、より好ましくは0.2 ppm以上であり、更に好ましくは0.5 ppm以上である。たとえば、全塩素量の好ましい範囲は0.1 ppm以上200 ppm以下であり、より好ましい範囲は0.2 ppm以上80 ppm以下であり、より好ましい範囲は0.5 ppm以上50 ppm以下である。

本発明において全塩素量とは、化合物中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、化合物に対する質量基準の値である。

全塩素の内、1、2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれるが、本発明に使用されるエポキシ樹脂 (B) 中の加水分解性塩素量は、好ましくは50 ppm以下、より好ましくは0.01～20 ppm、更に好ましくは、0.05～10 ppmである。加水分解性塩素量が50 ppm以下で、高い硬化性と貯蔵安定性の両立に対し有利であり、優れた電気特性を示し好ましい。

本発明において、エポキシ樹脂の全塩素量を低減させたい場合、非プロトン溶媒中で塩基触媒を用いて脱塩素反応を行い、その後水洗によりエポキシ樹脂を精製する方法や、ビス(トリアルキルシリル)アミド金属塩等の金属アミド化合物を触媒として脱塩素反応を行い、その後水洗によりエポキシ樹脂を精製する方法等が例示される。

アミンアダクトの原料であるアミン化合物 (C) としては、少なくとも1個の一級アミノ基及び／又は二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物と少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物

が挙げられる。

- 少なくとも1個の一级アミノ基及び／又は二级アミノ基を有するが三级アミノ基を有さない化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン、5 プロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、イソホレンジアミン、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の三级アミノ基を有さない第一アミン類、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、10 ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、ピペリドン、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等の三级アミノ基を有さない第二アミン類を挙げる事ができる。

- 少なくとも1個の三级アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物  
15 において、活性水素基としては一级アミノ基、二级アミノ基、水酸基、チオール基、カルボン酸、ヒドラジド基が例示される。

- 少なくとも1個の三级アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物としては、例えば、2-ジメチルアミノエタノール、1-メチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-フェノキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ブトキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-β-ヒドロキシエチルモルホリン等のアミノアルコール類；2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミノフェノール類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、25 2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-

(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-フェニルイミダゾリン、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリン、2-メチルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ベンジルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-(*o*-トリル)-イミダゾリン、テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1,1,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1,3,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1,1,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1,3,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1,2-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1,3-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1,4-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1,4-フェニレン-ビス-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、N-メチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、ジエチルアミノエチルピペラジン等の三級アミノアミン類；2-ジメチルアミノエタンチオール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン等のアミノメルカプタン類；N,N-ジメチルアミノ安息香酸、N,N-ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸等のアミノカルボン酸類；N,N-ジメチルグリシンヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のアミノヒドラジド類を挙げることができる。

25 更に、少なくとも1個の一級アミノ基及び／又は二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物とエポキシ樹脂（B）との反応物も、少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物として使用できる。

アミン化合物（C）としては、貯蔵安定性と硬化性のバランスが優れているので、少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合

物が好ましく、少なくとも1個の一級アミノ基及び／又は二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物とエポキシ樹脂（B）の反応物とイミダゾール類が更に好ましい。イミダゾール類が一層好ましく、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールが更に一層好ましい。

- 5     本発明に用いられるアミンアダクトを得るための反応は、例えば、1～5モルのアミン化合物（C）と1～5モルのエポキシ樹脂（B）とを、必要に応じて溶剤の存在下において、例えば50～250℃の温度で0.1～10時間反応させ、必要に応じて未反応のアミン化合物（C）と溶剤を除去することにより得ることができる。
- 10    ここで用いられる溶剤としては、特別に制限するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水、等であり、  
15    これらの溶剤は併用しても構わない。

- 全塩素量が400ppm以下のエポキシ樹脂（B）を用いる場合は、局所的な反応が進行し易いため、ゲル状物の発生や、アミンアダクトの熔融粘度の上昇を抑えるために、例えば、溶剤に希釈したアミン化合物（C）に、溶剤に希釈した  
20    エポキシ樹脂（B）を数時間かけてゆっくり滴下したり、攪拌効率を上げたりと言った工夫が必要である。

- 本発明に用いられるアミン系硬化剤（A）としては、アミンアダクトが、貯蔵安定性が高く好ましい。更に、アミン系硬化剤（A）は、1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有する化合物が、高い機械的特性、電気的特性を有する硬  
25    化物が得られるため好ましい。1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級アミノ基や2級アミノ基のいずれかを有さない化合物がより好ましく、1級アミノ基や2級アミノ基のいずれも有さない化合物が、エポキシ樹脂組成物の極端な粘度上昇を抑えることができ、更に好ましい。

アミン系硬化剤（A）の全塩素量は400ppm以下であり、好ましくは30

0 ppm以下、より好ましくは180 ppm以下、更に好ましくは120 ppm以下、一層好ましくは80 ppm以下、更に一層好ましくは50 ppm以下である。本発明に用いられるアミン系硬化剤(A)の全塩素量が400 ppm以下で架橋欠陥の少ない緻密なシェルの形成が可能となり、硬化性と貯蔵安定性の両立  
5 が可能となる。一方、アミン系硬化剤(A)の全塩素は0.01 ppm以上が好ましく、より好ましくは0.05 ppm以上である。全塩素量が0.01 ppm以上でシェル形成反応のコントロールが容易となる。

アミン系硬化剤(A)の160℃での熔融粘度は、10 Pa・s以下が好ましき、更に好ましくは8 Pa・s以下、一層好ましくは5 Pa・s以下、更に一層  
10 好ましくは3 Pa・s以下である。アミン系硬化剤の160℃での熔融粘度を10 Pa・s以下にすることで、特に高温短時間での硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られる。また、一方で、貯蔵安定性の高いエポキシ樹脂組成物が得られるので、160℃での熔融粘度は、0.1 mPa・s以上が好ましい。

アミン系硬化剤(A)の形態としては液状、塊状、顆粒状、粉末状などが挙げ  
15 られるが、好ましくは顆粒状又は粉末状であり、更に好ましくは粉末状である。本願において粉末状とは、特別に制限するものではないが、0.1~50 μmの平均粒径が好ましく、更に好ましくは0.5~10 μmの平均粒径である。50 μm以下にすることで、均質な硬化物を得ることができる。本発明でいう粒径とは、光散乱法で測定されるストークス径を指すものである。また平均粒径は、メ  
20 ディアン径を指すものである。また、その形状は特に制限はなく、球状、不定形いずれでもよく、マスターバッチ又はエポキシ樹脂組成物の低粘度化のためには、球状が好ましい。ここで球状とは、真球は勿論のこと、不定形の角が丸みを帯びた形状をも包含する。

本発明のカプセル型硬化剤は、コアをカプセル膜が被覆した硬化剤であって、  
25 カプセル膜が、波数1630~1680 cm<sup>-1</sup>の赤外線を吸収する結合基(x)及び/又は波数1680~1725 cm<sup>-1</sup>の赤外線を吸収する結合基(y)を有し、アミン系硬化剤(A)を硬化剤とするエポキシ樹脂の硬化物を含む。カプセル膜が、アミン系硬化剤(A)とエポキシ樹脂(D)との反応生成物を含むシェルと、結合基(x)及び/又は結合基(y)を有する中間層によ

り構成されていてもよい。この場合、カプセル膜は、結合基（x）及び／又は結合基（y）がコアの表層に存在する中間層とアミン系硬化剤（A）とエポキシ樹脂（D）との硬化物であるシェルにより構成されていてもよく、中間層とシェルが明確に分離されていなくてもよい。カプセル膜は、結合基（x）及び結合基

5 （y）を共に有することが好ましい。

結合基（x）と結合基（y）は、フーリエ変換式赤外分光光度計（F T - I R と称す）を用いて測定することができる。また、結合基（x）及び／又は結合基（y）がアミン系硬化剤（A）の少なくとも表面に有することは、顕微F T - I Rを用いて測定することができる。

10 結合基（x）のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。結合基（y）のうち、特に有用なものとして、ビュレット結合を挙げることができる。

これらのウレア結合及びビュレット結合は、イソシアネート化合物と水又は1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。結合基（x）の代表であるウレア結合、及び結合基（y）の代表であるビュ  
15 レット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。

代表的なイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジ  
20 イソシアネート、芳香族ジイソシアネート、低分子トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げることができる。脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホ  
25 ロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 4-イソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）-シクロヘキサン、1, 3-ビス（2-イソシアナトプロピル-2-イル）-シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニル

メタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げることができる。低分子トリイソシアネートの例としては、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチル、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸-1-メチル-2-イソシアネートエチル等の脂肪族トリイソシアネート化合物、トリシクロヘキシルメタントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式トリイソシアネート化合物、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等の芳香族トリイソシアネート化合物等を挙げることができる。ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート、低分子トリイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートが例示される。上記ジイソシアネート、トリイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

結合基（x）及び（y）の代表であるウレア結合又はビュレット結合を生成させるための1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンを使用することができる。脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン等を挙げることができる。脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

カプセル膜において、結合基（x）及び結合基（y）は、それぞれ1～100

0 meq/kg 及び 1~1000 meq/kg の範囲の濃度を有していることが好ましい。ここで言う濃度はアミン系硬化剤 (A) に対する値である。結合基

(x) の濃度が 1 meq/kg 以上で、機械的剪断力に対して高い耐性を有するカプセル型硬化剤を得るのに有利である。また、1000 meq/kg 以下で、

- 5 高い硬化性を得るのに有利である。更に好ましい結合基 (x) の濃度範囲は 10~300 meq/kg である。

結合基 (y) の濃度が 1 meq/kg 以上で、機械的剪断力に対して高い耐性を有するカプセル型硬化剤を得るのに有利である。また、1000 meq/kg 以下で、高い硬化性を得るのに有利である。更に好ましい結合基 (y) の範囲は

- 10 10~200 meq/kg である。

本発明のカプセル型硬化剤を構成するカプセル膜は、結合基 (x) 及び結合基 (y) の他に、波数が  $1730 \sim 1755 \text{ cm}^{-1}$  の赤外線を吸収する結合基

(z) を有することが好ましい。この結合基 (z) のうち、特に有用なものは、

ウレタン結合である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と 1 分子中に

- 15 1 個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。ここで用いられる

イソシアネート化合物としては、ウレア結合、ビュレット結合を生成するために

用いられるイソシアネート化合物が使用できる。結合基 (z) の代表であるウレ

タン結合を生成するために用いられる 1 分子中に 1 個以上の水酸基を有する化

合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂肪式アルコー

- 20 ル、芳香族アルコール等のアルコール化合物、フェノール化合物を用いることが

できる。脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、プロピルアルコール、

ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコー

ル、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルア

ルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、

- 25 エイコシルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコールモノメチルエー

テル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチ

ルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコール

モノアルキルエーテル類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロ

ピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、ネオ



ペンチルグリコール等の二価アルコール類；グリセリン、トリメチロール、プロパン等の三価アルコール類；ペンタエリスリトール等の四価アルコール類を挙げることができる。脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等を挙げることができる。脂環式アルコールとしては、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等のモノアルコール類を挙げることができる。これらのアルコールは、第一、第二又は第三アルコールのいずれでもよい。また、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基、1級又は2級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1個以上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノールを挙げることができる。これら1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物又はフェノール化合物である。

カプセル膜中の結合基（z）の好ましい濃度範囲は、 $1 \sim 200 \text{ meq/kg}$ である。ここで言う濃度はアミン系硬化剤（A）に対する値である。結合基（z）の濃度が $1 \text{ meq/kg}$ 以上で、機械的剪断力に対して高い耐性を有するシェルを形成するのに有利であり、 $200 \text{ meq/kg}$ 以下で、高い硬化性を得るのに有利である。更に好ましい結合基（z）の濃度範囲は、 $5 \sim 100 \text{ meq/kg}$ である。

結合基（x）、結合基（y）及び結合基（z）の濃度の定量は、特公平7-5708号公報に開示された方法で行うことができる。

本発明において、中間層でコアを被覆する方法としては、中間層を溶解し、コアを分散させた分散媒中で、中間層の溶解度を下げて、コアの表面に析出させる方法、コアを分散させた分散媒中で、中間層の形成反応を行い、コアの表面に中

間層を析出させる、又はコアの表面を反応の場として、そこで中間層を生成させる方法等が挙げられる。後者の方法が反応と被覆を同時に行なうことができ好ましい。

ここで分散媒としては、溶媒、可塑剤等が例示される。また、エポキシ樹脂

5 (D) を分散媒として用いることもできる。

溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、  
10 イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水、等が例示される。可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシシル)等のフタル酸ジエステル系、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシシル)等の脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系、ポリエチレングリコールエステル等のグリコールエステル系等が例示される。  
15

本発明に用いられるエポキシ樹脂(D)としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールA  
20  
25

ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等として挙げられる多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂と、3, 4'-エポキシシクロヘキシルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシド等が例示される。

エポキシ樹脂（D）としては、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性が高いので、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは、硬化物の接着性や耐熱性が優れるため多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂であり、更に好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂である。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂とビスフェノールFをグリシジル化したエポキシ樹脂が一層好ましい。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂が更に一層好ましい。

エポキシ樹脂（D）の全塩素量は、架橋欠陥の少ない緻密なシェルの形成に有利であり、硬化性と貯蔵安定性を両立するためには400ppm以下が好ましく、より好ましくは300ppm以下であり、より好ましくは200ppm以下であり、より好ましくは180ppm以下であり、より好ましくは171ppm以下であり、より好ましくは100ppm以下であり、より好ましくは80ppm以下であり、更に好ましくは50ppm以下である。また、シェル形成反応のコントロールを容易にするためには全塩素量は、0.01ppm以上が好ましい。より好ましくは0.02ppm以上であり、より好ましくは0.05ppm以上であり、より好ましくは0.1ppm以上であり、より好ましくは0.2ppm以上であり、更に好ましくは0.5ppm以上である。たとえば、全塩素量の好ましい範囲は0.1ppm以上200ppm以下であり、より好ましい範囲は0.

2 ppm以上80 ppm以下であり、より好ましい範囲は0.5 ppm以上50 ppm以下である。

全塩素の内、1、2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれるが、本発明に使用されるエポキシ樹脂(D)中の加水分解性塩素量は、好ましくは50 ppm以下、より好ましくは0.01~20 ppm、更に好ましくは、0.05~10 ppmである。加水分解性塩素量が50 ppm以下で、高い硬化性と貯蔵安定性の両立に対し有利であり、優れた電気特性を示し好ましい。

これらエポキシ樹脂は単独で使用しても併用してもよい。

10 本発明のカプセル型硬化剤は、アミン系硬化剤(A)とエポキシ樹脂(D)との反応生成物を含有する。

アミン系硬化剤(A)とエポキシ樹脂(D)との反応は、通常-10℃~150℃、好ましくは0℃~100℃の温度範囲で、1~168時間、好ましくは2時間~72時間の反応時間で行われ、分散媒中で行うこともできる。分散媒として、溶媒、可塑剤等が例示される。また、エポキシ樹脂(D)自体を分散媒として用いることもできる。

溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類、水、等が例示される。可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等のフタル酸ジエステル系、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系、ポリエチレングリコールエステル等のグリコールエステル系等が例示される。

アミン系硬化剤(A)とエポキシ樹脂(D)とを反応させる時の質量比は、特に制限はないが通常、1:0.001~1:1000の範囲、好ましくは1:0.01~1:100の範囲である。

カプセル膜は、アミン系硬化剤（A）とエポキシ樹脂（D）との反応生成物であるシェルと、結合基（x）及び／又は結合基（y）を有する中間層により構成されていてもよい。

その場合、シェルでコアを被覆してもよい。

- 5 シェルで、コアを被覆する方法としては、シェルの溶解しコアを分散させた分散媒中でシェルの溶解度を下げて、コアの表面にシェルを析出させる方法、コアを分散させた分散媒中でシェルの形成反応を行い、アミン系硬化剤（A）の表面にシェルを析出させる方法、又はコアの表面を反応の場として、そこでシェルを生成させる方法等が挙げられる。後者の方法が反応と被覆を同時に行うことができ  
10 き好ましい。

また、後者の場合、アミン系硬化剤（A）はコアであるアミン系硬化剤（A）を使用しても構わないし、別途添加しても構わない。

- シェルのより被覆する時に、コアは既に中間層で被覆されていても構わない。シェルの形成は中間層の形成が完了してから行うこともできるし、中間層の形成  
15 前又は形成途中に行なうこともできる。シェルと中間層は、化学的に結合していても構わない。

- カプセル膜の厚みは、平均層厚で5～1000nmが好ましい。5nm以上で貯蔵安定性が得られ、1000nm以下で、実用的な硬化性が得られる。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により測定することができる。特に好ましい  
20 カプセル膜の合計厚みは、平均層厚で10～100nmである。

コアとカプセル膜との、質量比は、100：1～100：100である。この範囲において貯蔵安定性と硬化性が両立する。好ましくは100：2～100：80、より好ましくは100：5～100：60、一層好ましくは100：10～100：50である。

- 25 カプセル膜のカーボン13核磁気共鳴スペクトルにおいて、47～57ppm間の最大ピーク（以下ピーク1と称す）の高さに対する37～47ppm間の最大ピーク（以下ピーク2と称す）の高さの比は3以上7以下が好ましい。より好ましくは3.5以上6.5以下、更に好ましくは4以上6以下である。ピーク1とピーク2の高さの比を3以上7以下にすることで貯蔵安定性と硬化性の両立に

有利である。

本発明のカプセル型硬化剤を次に説明するマスターバッチ型硬化剤にすることで、エポキシ樹脂組成物を得る時に、エポキシ樹脂との混合が容易になり好ましい。

- 5 本発明のマスターバッチ型硬化剤は、本発明のカプセル型硬化剤 100 質量部及びエポキシ樹脂 (E) 10～50, 000 質量部 (好ましくは 20～20, 000 質量部) を含む。エポキシ樹脂 (E) が 10 質量部以上で取り扱いが容易なマスターバッチ型硬化剤が得られ、50, 000 質量部以下で実質的に硬化剤としての性能を発揮する。
- 10 本発明に用いられるエポキシ樹脂 (E) は、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラプロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A 等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン等のその他の 2 価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4- (1- (4- (1- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル) フェニル) エチリデン) ビスフェノール等のトリス
- 15 フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 2, 2, -テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノール A ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等として
- 20 フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4,

4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂と、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシド等が例示される。

エポキシ樹脂 (E) としては、硬化性が高いため、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは、硬化物の接着性や耐熱性が優れるため多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂であり、更に好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂である。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂とビスフェノールFをグリシジル化したエポキシ樹脂が一層好ましい。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂が更に一層好ましい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、先に製造された本発明のカプセル型硬化剤を、例えば、三本ロール等を用いてエポキシ樹脂 (E) 中に分散させる方法や、エポキシ樹脂 (E) の中でカプセル型硬化剤の生成反応を行い、カプセル型硬化剤を得ると同時にマスターバッチ型硬化剤を得る方法等が例示される。後者が、生産性が高く好ましい。なお、後者の場合、エポキシ樹脂 (D) がそのままエポキシ樹脂 (E) に相当することとなる。また、更に他のエポキシ樹脂を混合することもできる。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は室温で液状又はペースト状が好ましい。より好ましくは、25℃での粘度が50万mPa・s以下、更に好ましくは、1000~30万mPa・s、一層好ましくは3000~20万mPa・sである。粘度が50万mPa・s以下で作業性が高く、容器への付着量を下げて廃棄物の低減が可能であり好ましい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は、本発明のカプセル型硬化剤とエポキシ樹脂 (E) とを含むが、その機能を低下させない範囲で、その他の成分を含有することができる。その他の成分の含有量は、好ましくは30質量%未満である。

エポキシ樹脂 (F) に、本発明のカプセル型硬化剤及び／又はマスターバッチ型硬化剤 (以下本硬化剤と称す) を混合してエポキシ樹脂組成物が得られる。

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂 (F) は、平均して1

- 分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、
- 5 テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒ
- 10 ドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等として挙げられる多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、 $\beta$ -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；
- 20 フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4,4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂と、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシド等が例示される。
- 25 また、本発明に用いられるエポキシ樹脂(F)は、エポキシ樹脂の高分子量体で、自己成膜性を有する一般にフェノキシ樹脂と呼ばれる樹脂をも包含される。

本硬化剤とエポキシ樹脂(F)の混合比は、硬化性、硬化物の特性の面から決定されるものであるが、好ましくはエポキシ樹脂(F)100質量部に対して、本硬化剤中に含まれるカプセル型硬化剤量が0.1~100質量部となる量で用



いればよい。より好ましくは、0.2～80質量部、更に好ましくは、0.5～60質量部である。0.1質量部以上で実用的に満足し得る硬化性能を得ることができ、100質量部以下で、カプセル型硬化剤が偏在することなく、バランスの良い硬化性能を有する硬化剤を与える。

- 5 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本硬化剤以外に硬化剤（G）を併用することができる。

硬化剤（G）は、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類及びグアニジン類から成る群から選ばれる。複数を併用することもできる。

- 酸無水物類としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロ  
10 メリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水－3  
－クロロフタル酸、無水－4－クロロフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカル  
ボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジク  
ロールコハク酸、メチルナジック酸、ドテシルコハク酸、無水クロレンジック  
酸、無水マレイン酸等；フェノール類としては、例えば、フェノールノボラック、  
15 クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等；ヒドラジン類としては、  
例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジ  
ド、イソフタル酸ジヒドラジドテレフタル酸ジヒドラジド、p－オキシ安息香酸  
ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、  
マレイン酸ジヒドラジド等；グアニジン類としては、例えば、ジシアンジアミド、  
20 メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、  
ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニル  
グアニジン、トルイルグアニジン等が例示される。

- 硬化剤（G）として好ましいのは、グアニジン類及び酸無水物類である。更に  
好ましくは、ジシアンジアミド、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラ  
25 ヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸である。

硬化剤（G）を使用する場合、エポキシ樹脂（F）100質量部に対して、硬  
化剤（G）を1～200質量部、本硬化剤をカプセル型硬化剤の全量が0.1～  
100質量部となる量で用いるのが好ましい。

この範囲で用いることで硬化性と貯蔵安定性に優れた組成物を与え、耐熱性、

耐水性に優れた硬化物を得ることができる。

- 本硬化剤を用いてエポキシ樹脂組成物を製造する場合には、所望によって、増量剤、補強材、充填材、導電微粒子、顔料、有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、樹脂類、カップリング剤等を添加することができる。充填剤の例として
- 5 は、例えば、コールドタル、ガラス繊維、アスベスト繊維、ほう素繊維、炭素繊維、セルロース、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性ケイ酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ペントン、シリカ、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン、カーボンブ
- 10 ラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができる。これらはいずれもその用途に応じて有効に用いられる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、N, N' -グリシジルーオートルイジン、フェニルグリ
- 15 シジルエーテル、スチレンオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6 -ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、石油系溶剤等が挙げられる。樹脂類としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアーテル樹脂、メラミン樹脂やウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム
- 20 変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本硬化剤とエポキシ樹脂（F）及び必要に応じ硬化剤（G）が主成分である。本発明のエポキシ樹脂組成物は加熱により硬化

25 することで所望の性能が発現されるが、ここで言う主成分とは、加熱による硬化反応の主体をなす成分であることを意味し、加熱硬化性成分の60%以上であることが好ましい。更に好ましくは70%以上である。

エポキシ樹脂組成物の内、硬化に関与しない成分としては、例えば、増量剤、補強材、充填材、導電粒子、顔料、有機溶剤、樹脂類等が挙げられるが、これら

の成分はエポキシ樹脂組成物全体に対して0～90質量%の範囲で使用されるのが好ましい。

- 本発明のエポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材料、絶縁材料、導電材料、異方導電材料、シール材料、プリプレグ等として有用である。接着剤としては、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイボンディング材等として有用である。封止材としては、固形封止材や液状封止材、フィルム状封止材等として有用であり、液状封止材としては、アンダーフィル材、ポッティング材、ダム材等として有用である。絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、ソルダーレジスト等として、導電材料としては導電フィルム、導電ペースト等として、異方導電材料としては、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト等として有用である。

- 導電材料や異方導電材料として用いる場合は、本発明のエポキシ樹脂組成物に導電粒子を分散させて用いられる。導電粒子としては半田粒子、ニッケル粒子、銅と銀の傾斜粒子等の金属粒子や、例えば、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレンーブタジエン樹脂等の樹脂粒子に金、ニッケル、銀、銅、半田などの導電性薄膜で被覆を施した粒子等が使用される。一般に導電粒子は1～20 $\mu$ m程度の球形の微粒子である。フィルムにする場合は、エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

絶縁材料や封止材として用いる場合は、本発明の組成物に、シリカ等のフィラーを充填剤として添加する。フィルムにする場合は、エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、ポリエステル等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

- 本発明を実施例に基づき、更に詳しく説明するが本発明の技術範囲及びその実施態様はこれらに限定されるものではない。実施例及び比較例中の「部」又は「%」は特記しない限り質量基準である。

以下に述べる手法により、本実施例及び比較例に係る樹脂及びその硬化物の物性評価試験を行った。

#### (1) エポキシ当量

1 当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量 (g) であり、J I S K-7  
2 3 6 に準拠して求めた。

(2) 全塩素量

試料 1 g を 2 5 m l のエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これ  
5 に 1 規定 KOH のプロピレングリコール溶液 2 5 m l を加えて 2 0 分間煮沸した  
後、硝酸銀水溶液で滴定した。

(3) 加水分解性塩素量

試料 3 g を 5 0 m l のトルエンに溶解し、これに 0. 1 規定 KOH のメタノール  
溶液 2 0 m l を加えて 1 5 分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

10 (4) 粘度

2 5 °C で BM 型粘度計を使用して測定した。

(5) 熔融粘度

東機産業 (株) 製の RE-5 5 0 H 型粘度計 (ローター R-H HH 4) を用  
い、回転数 2 0 r p m、測定温度 1 6 0 °C の条件で測定した。

15 (6) FT-IR 測定

日本分光 (株) 社製 FT/IR-6 6 0 P l u s を使用し吸光度を測定した。

(7) C 1 3 核磁気共鳴スペクトル測定

B r u k e r 社製 DSX 4 0 0 (磁場: 4 0 0 M H z) を使用し、観測測定核  
種  $^{13}\text{C}$ 、パルスプログラム CPSELTICS、パルス条件 (繰り返し時間 5  
20 秒、プロトンの 9 0 度パルス 5. 2 マイクロ秒、コンタクト時間 1 ミリ秒)、マ  
ジックアングルスピンング 5 0 0 0 H z の条件で測定した。

(8) マスターバッチ型硬化剤からのカプセル型硬化剤の分離

マスターバッチ型硬化剤を、キシレンを用いて、エポキシ樹脂が無くなるまで  
洗浄と濾過を繰り返す。次に、キシレンが無くなるまでシクロヘキサンで洗浄と  
25 濾過を繰り返す。シクロヘキサンを濾別し、5 0 °C 以下の温度でシクロヘキサン  
を完全に除去乾燥する。

(9) カプセル型硬化剤からのカプセル膜の分離

カプセル型硬化剤を、メタノールを用いて、アミン系硬化剤 (A) がなくなる  
まで洗浄と濾過を繰り返し、5 0 °C 以下の温度でメタノールを完全に除去乾燥す

る。

(10) ゲルタイム測定

(株) ティ・エスエンジニアリング社製のキュラストメーターV型を使用し、J I S K 6 3 0 0 に準拠して求めた。

5 (11) エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性

エポキシ樹脂組成物に酢酸エチル／トルエン 1／1 の混合溶媒を不揮発分が70%となるように混合し、25℃で1時間静置した。これを乾燥膜厚30μとなるように塗布し、70℃で5分加熱乾燥し、組成物中の溶剤を除去し、50℃で3日貯蔵した。50℃3日間貯蔵前後でF T - I R測定を行い、914

10  $\text{cm}^{-1}$  のピーク高さよりエポキシ基残存率を算出し、貯蔵安定性を評価した。

(11) エポキシ樹脂組成物の硬化性

エポキシ樹脂組成物のゲルタイムを測定し、ゲルタイムが5分未満となる温度を測定し、硬化性を評価した。

製造例 1

15 (エポキシ樹脂の製造)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量175 g / 当量、全塩素量1160 p p m、加水分解性塩素量22 p p m : エポキシ樹脂E-1と称する) 100部とトルエン250部を入れたセパラブルフラスコに、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付け、フラスコ内に窒素を吹き込みながら、攪拌下120℃に昇温した。それに0.5Nのビス (トリメチルシリル) アミドカリウム塩 (トルエン溶液) 20ミリリットルを添加し、120℃で2時間脱塩素反応を行った。冷却後、濾過により固形物を濾別後、燐酸で中和、水洗し、有機層中のトルエン及び水をロータリーエバポレーターにて除去し、エポキシ樹脂B-1を得た。得られたエポキシ樹脂B-1の特性値を表1に示す。

25 製造例 2 ~ 4

(エポキシ樹脂の製造)

表1で示した配合、合成条件で、製造例1と同様にしてエポキシ樹脂B-2 ~ B-4を得た。得られたエポキシ樹脂B-2 ~ B-4の特性値を表1に示す。

表 1

|             | 製造例 1      | 製造例 2      | 製造例 2      | 製造例 3      |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| 反応条件        | エポキシ樹脂 E-1 | エポキシ樹脂 E-1 | エポキシ樹脂 E-1 | エポキシ樹脂 E-3 |
| エポキシ樹脂      | 100部       | 100部       | 100部       | 100部       |
| トルエン        | 250部       | 250部       | 250部       | 250部       |
| PMSN        | 20ml       | 15ml       | 25ml       | 10ml       |
| 反応温度        | 120℃       | 110℃       | 90℃        | 110℃       |
| 反応時間        | 2時間        | 4時間        | 7時間        | 5時間        |
| 製造エポキシ樹脂名   | B-1        | B-2        | B-3        | B-4        |
| 特性値         |            |            |            |            |
| エポキシ当量 g/当量 | 202        | 189        | 175        | 169        |
| 全塩素量 ppm    | 171        | 389        | 20         | 390        |
| 加水分解塩素量 ppm | 4          | 8          | <1         | 20         |

エポキシ樹脂 E-1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1160 ppm、

加水分解性塩素量 22 ppm)

エポキシ樹脂 E-2 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 185 g/当量、全塩素量 1500 ppm、

加水分解性塩素量 490 ppm)

エポキシ樹脂 E-3 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 165 g/当量、全塩素量 1200 ppm、

加水分解性塩素量 400 ppm)

PMSN : 0. 5Nビス (トリメチルシリル) アミドカリウム塩 (トルエン溶液)

製造例 5

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

- メタノールとトルエン 1 / 1 の混合溶媒で 1. 2 5 倍に希釈した 1 モルのエポキシ樹脂 B-1 を、メタノールとトルエン 1 / 1 の混合溶媒で 3 倍に希釈した 1. 5 モルの 2-メチルイミダゾールが 8 0 °C で攪拌されている所へ、3 時間かけて滴下、滴下終了後 8 0 °C で 2 時間反応を続けた後、1 5 0 °C ~ 1 8 0 °C の温度範囲で溶媒を減圧留去し、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径 5  $\mu$  m のアミン系硬化剤 A-1 を得た。得られたアミン系硬化剤 A-1 の全塩素量は 1 1 0 p p m であり、熔融粘度は 3. 2 P a  $\cdot$  s であった。

10 製造例 6

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

- エポキシ樹脂を B-2 に変更した以外は、製造例 5 と同様の条件で反応を行い、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径 5  $\mu$  m のアミン系硬化剤 A-2 を得た。得られたアミン系硬化剤 A-2 の全塩素量は 2 9 0 p p m であり、熔融粘度は 2. 7 P a  $\cdot$  s であった。

製造例 7

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

- エポキシ樹脂を B-3 に変更した以外は、製造例 5 と同様の条件で反応を行い、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径 2  $\mu$  m のアミン系硬化剤 A-3 を得た。得られたアミン系硬化剤 A-3 の全塩素量は 1 0 p p m であり、熔融粘度は 3. 5 P a  $\cdot$  s であった。

製造例 8

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

- エポキシ樹脂 B-4 の 1 モルとジメチルアミン 2 モルを製造例 5 と同様にして 25 反応を行い、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径 2  $\mu$  m のアミン系硬化剤 A-4 を得た。得られたアミン系硬化剤 A-4 の全塩素量は 3 5 0 p p m であり、熔融粘度は 1. 9 P a  $\cdot$  s であった。

製造例 9

(アミン系硬化剤 (A) の製造)

エポキシ樹脂B-1の替わりにビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185g/当量、全塩素量1500ppm、加水分解性塩素量490ppm：エポキシ樹脂E-2と称する）を用いた以外は、製造例5と同様にして、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径5 $\mu$ mのアミン系硬化剤A-5を得た。

- 5 得られたアミン系硬化剤A-5の全塩素量は1100ppmであり、熔融粘度は2.0Pa $\cdot$ sであった。

#### 製造例10

（アミン系硬化剤（A）の製造）

- メタノールとトルエン 1/1の混合溶媒で1.25倍に希釈した1モルのエ  
10 ポキシ樹脂B-3を、メタノールとトルエン 1/1の混合溶媒で3倍に希釈した1.5モルの2-メチルイミダゾールが80 $^{\circ}$ Cで攪拌されている所へ、5分で投入、投入終了後80 $^{\circ}$ Cで2時間反応を続けた後、150 $^{\circ}$ Cで溶媒を減圧留去し、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径5 $\mu$ mのアミン系硬化剤A-6  
15 度を得た。得られたアミン系硬化剤A-6の全塩素量は14ppmであり、熔融粘度は11.1Pa $\cdot$ sであった。

#### 実施例1

- 攪拌器、温度検出器を備えた1リットルのセパラブルフラスコ中で、エポキシ樹脂E-2を200部とアミン系硬化剤A-1を100部、更に水1.5部を加えて均一に混合した後、トリレンジイソシアネート（TDIと称す）5部を加  
20 て、40 $^{\circ}$ Cで攪拌しながら2時間反応を続けたところ、TDIの99%以上が反応した。その後シェル形成反応を35 $^{\circ}$ Cで48時間行い、カプセル型硬化剤を39質量%含有するマスターバッチ型硬化剤H-1を得た。

- マスターバッチ型硬化剤H-1からキシレンを用いてカプセル型硬化剤を分離し、FT-IR測定により、結合基（x）、（y）及び（z）が確認された。更  
25 に、メタノールを用いてカプセル膜をアミン系硬化剤（A）から分離したところ、コアに対するカプセル膜の比率は41/100であった。また、カプセル膜のC13核磁気共鳴スペクトル測定を行ったところ、ピーク1とピーク2との高さの比は4.6であった。

得られたマスターバッチ型硬化剤H-1の30部にエポキシ樹脂E-2を10



0部加えて、三本ロールを用いて、110g／分の吐出量で混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

得られたエポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

#### 5 実施例2～9

表2で示した配合とシェル形成条件で、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤H-2～H-9を得、マスターバッチ型硬化剤の性状を評価した。評価結果を表2に示す。更にマスターバッチ型硬化剤をH-2～H-9に変更した以外は実施例1と同様の条件でエポキシ樹脂組成物を得て、貯蔵安定性と硬化性を

10 評価した。評価結果を表2に示す。

#### 比較例1

表2で示した配合とシェル形成条件で、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤H-10を得、マスターバッチ型硬化剤の性状を評価した。更にマスターバッチ型硬化剤をH-10に変更した以外は実施例1と同様の条件でエポキシ

15 樹脂組成物を得て、貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

表 2

| コアシエル型硬化剤<br>の製造    | 実施例 1        | 実施例 2         | 実施例 3        | 実施例 4        | 実施例 5        | 実施例 6         | 実施例 7        | 実施例 8        | 実施例 9        | 比較例 1        |
|---------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 硬化剤名                | H-1          | H-2           | H-3          | H-4          | H-5          | H-6           | H-7          | H-8          | H-9          | H-10         |
| アミン化合物              | A-1<br>100 部 | A-2<br>100 部  | A-4<br>100 部 | A-3<br>100 部 | A-3<br>100 部 | A-3<br>100 部  | A-5<br>100 部 | A-6<br>100 部 | A-5<br>100 部 | A-5<br>100 部 |
| エポキシ樹脂              | B-1<br>200 部 | B-4<br>200 部  | B-4<br>200 部 | B-3<br>200 部 | B-3<br>200 部 | B-3<br>200 部  | B-4<br>200 部 | B-2<br>200 部 | E-2<br>200 部 | E-2<br>200 部 |
| 水                   | 1.5 部        | 2.5 部         | 2.0 部        | 0.5 部        | 1.5 部        | 1.5 部         | 1 部          | 1 部          | 1 部          | 0.5 部        |
| イソシアネート化合物          | TDI<br>5 部   | MR-200<br>9 部 | MDI<br>5 部   | TDI<br>2 部   | TDI<br>5 部   | MR-200<br>7 部 | TDI<br>5 部   | TDI<br>5 部   | TDI<br>5 部   | TDI<br>2 部   |
| シエル形成条件             | 35℃<br>48 時間 | 40℃<br>20 時間  | 50℃<br>20 時間 | 35℃<br>48 時間 | 60℃<br>4 時間  | 40℃<br>20 時間  | 40℃<br>20 時間 | 40℃<br>48 時間 | 60℃<br>20 時間 | 50℃<br>20 時間 |
| シエル中間層複合体/<br>コア質量比 | 0.41         | 0.42          | 0.51         | 0.25         | 0.35         | 0.45          | 0.25         | 0.40         | 0.73         | 1.8          |
| C13-NMR<br>ピーク高さ比   | 4.6          | 3.9           | 3.1          | 6.3          | 4.6          | 7.1           | 2.5          | 10.1         | 2.2          | 1.9          |
| IR 測定 結合基 (x)       | 有り           | 有り            | 有り           | 有り           | 有り           | 有り            | 有り           | 有り           | 有り           | 有り           |
| 結合基 (y)             | 有り           | 有り            | 有り           | 有り           | 有り           | 有り            | 有り           | 有り           | 有り           | 有り           |
| 結合基 (z)             | 有り           | 有り            | 有り           | 有り           | 有り           | 有り            | 有り           | 有り           | 有り           | 有り           |
| エポキシ樹脂組成物の<br>貯蔵安定性 | 85%          | 78%           | 56%          | 98%          | 92%          | 99%           | 40%          | 100%         | 38%          | 25%          |
| エポキシ樹脂組成物<br>の硬化性   | 100℃         | 120℃          | 120℃         | 100℃         | 110℃         | 120℃          | 120℃         | 130℃         | 130℃         | 150℃         |

TDI：トリレンジイソシアネート

MR-200：日本ポリウレタン社製ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

### 実施例 6

予め平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  に粉砕したジシアンジアミド 8 部に、マスターバッチ型硬化剤 H-4 の 3 部とエポキシ樹脂 E-2 の 95 部、EP-4023 (アデカ

(株) 製 CTBN 変性エポキシ樹脂) 5 部、炭酸カルシウム 20 部を加えて均一に混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物を  $40^\circ\text{C}$  で 1 週間貯蔵した時の粘度は貯蔵前の 1.7 倍であり、 $140^\circ\text{C}$  のゲルタイムは 1.2 分であった。

### 実施例 7

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量  $165\ \text{g}/\text{当量}$ 、全塩素量  $1200\ \text{ppm}$ 、加水分解塩素量  $400\ \text{ppm}$  : エポキシ樹脂 E-3 と称す) 100 部に無水メチルヘキサヒドロフタル酸 80 部、球状溶融シリカ粉末 (平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ) 300 部を加えて均一に混合し、それにマスターバッチ型硬化剤 H-4 の 6 部を加え均一に混合し、液状封止材を得た。得られた液状封止材を基板と LSI との間に挟み、 $100^\circ\text{C}$  で 3 時間後更に  $150^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱した結果、液状封止材は硬化し、封止材として有用であった。本組成物の液状封止材は、絶縁接着ペーストとしても有用であった。

### 実施例 8

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量  $2500\ \text{g}/\text{当量}$ ) 40 部を酢酸エチル 30 部に溶解し、それに、マスターバッチ型硬化剤 H-4 の 60 部と粒径  $8\ \mu\text{m}$  の導電粒子 (金メッキを施した架橋ポリスチレン) 10 部とを加え均一に混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。これをポリエステルフィルム上に塗布し、 $70^\circ\text{C}$  で酢酸エチルを乾燥除去し、異方導電性フィルムを得た。得られた異方導電性フィルムを電極間に挟み、 $200^\circ\text{C}$  のホットプレート上で  $30\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、20 秒間熱圧着を行った結果、電極間が接合し、導通がとれ、異方導電性材料として有用であった。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し、更に電気特性、機械的強度、耐熱性、耐湿性等の性能もバランス良く有する硬化物を与えるカプセル型硬化剤及び、エポキシ樹脂組成物が得られる。本発明のカプセル型硬化剤を用いた

エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材、絶縁材料、導電材料、プリプレグ、フィルム状接着剤、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、アンダーフィル材、ポッティング材、ダイボンディング材、導電ペースト、ソルダーレジスト等として優れた性能を発揮する。

## 請 求 の 範 囲

1. アミン系硬化剤 (A) を含むコアと、及び該コアを被覆するカプセルと膜を含むカプセル型硬化剤であって、該カプセル膜が、波数 1 6 3 0 ~ 1 6 8 0  
5  $\text{cm}^{-1}$  の赤外線を吸収する結合基 (x) 及び／又は波数 1 6 8 0 ~ 1 7 2 5  $\text{cm}^{-1}$  の赤外線を吸収する結合基 (y) を有し、アミン系硬化剤 (A) を硬化剤とするエポキシ樹脂の硬化物を含み、コアとカプセル膜との質量比が 1 0 0 : 1 ~ 1 0 0 : 1 0 0 である上記カプセル型硬化剤。
2. カプセル膜のカーボン 1 3 核磁気共鳴スペクトルにおいて、4 7 ~ 5 7  
10  $\text{ppm}$  の間の最大ピーク高さに対する 3 7 ~ 4 7  $\text{ppm}$  の間の最大ピーク高さの比が 3 以上である請求項 1 記載のカプセル型硬化剤。
3. アミン系硬化剤 (A) の 1 6 0 °C での熔融粘度が 1 0  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  以下である請求項 1 又は 2 記載のカプセル型硬化剤。
4. アミン系硬化剤 (A) が 1 分子中に少なくとも 1 個の 3 級アミノ基を有  
15 する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のカプセル型硬化剤。
5. アミン系硬化剤 (A) の全塩素量が 4 0 0  $\text{ppm}$  以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のカプセル型硬化剤。
6. アミン系硬化剤 (A) が全塩素量 4 0 0  $\text{ppm}$  以下のエポキシ樹脂  
(B) とアミン化合物 (C) との反応生成物である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項  
20 記載のカプセル型硬化剤。
7. エポキシ樹脂 (D) の全塩素量が 4 0 0  $\text{ppm}$  以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のカプセル型硬化剤。
8. カプセル膜が、アミン系硬化剤 (A) とエポキシ樹脂 (D) との反応生成物であるシェルと、結合基 (x) 及び／又は結合基 (y) を有する中間層から  
25 なる請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載のカプセル型硬化剤。
9. 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項記載のカプセル型硬化剤 1 0 0 質量部及びエポキシ樹脂 (E) 1 0 ~ 5 0, 0 0 0 質量部を含むマスターバッチ型硬化剤。
- 1 0. エポキシ樹脂 (F) を 1 0 0 質量部、及び請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のカプセル型硬化剤又は請求項 9 記載のマスターバッチ型硬化剤又はこれら

の混合物をカプセル型硬化剤の全量が 0.1～100 質量部となる量で含有し、それらを主成分とするエポキシ樹脂組成物。

11. エポキシ樹脂 (F) を 100 質量部、酸無水物類、フェノール類、ヒドライド類、及びグアニジン類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤

- 5 (G) を 1～200 質量部、及び請求項 1～8 のいずれか 1 項記載のカプセル型硬化剤又は請求項 9 記載のマスターバッチ型硬化剤又はこれらの混合物をカプセル型硬化剤の全量が 0.1～100 質量部となる量で含有し、それらを主成分とするエポキシ樹脂組成物。

12. 請求項 10 又は 11 のエポキシ樹脂組成物を含有する異方導電材料。

- 10 13. 請求項 10 又は 11 のエポキシ樹脂組成物を含有する導電性接着材料。

14. 請求項 10 又は 11 のエポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着材料。

15. 請求項 10 又は 11 のエポキシ樹脂組成物を含有する封止材。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/50, 59/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 64-70523 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>16 March, 1989 (16.03.89),<br>Full text<br>& EP 304503 A1   | 1-15<br>5-7           |
| X<br>Y    | JP 1-110526 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>27 April, 1989 (27.04.89),<br>Full text<br>(Family: none)   | 1-11, 14<br>5-7       |
| X<br>Y    | JP 3-234782 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>18 October, 1991 (18.10.91),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-11<br>5-7           |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
20 January, 2004 (20.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13571

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 9-175848 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>08 July, 1997 (08.07.97),<br>Full text<br>(Family: none)     | 1-11<br>5-7           |
| X<br>Y    | JP 4-53818 A (W.R. Grace & Co.-Conn.),<br>21 February, 1992 (21.02.92),<br>Full text<br>& EP 459745 A2             | 1-15<br>5-7           |
| X<br>Y    | JP 4-320416 A (W.R. Grace & Co.-Conn.),<br>11 November, 1992 (11.11.92),<br>Full text<br>& EP 459745 A2            | 1-15<br>5-7           |
| X<br>Y    | JP 6-207152 A (W.R. Grace & Co.-Conn.),<br>26 July, 1994 (26.07.94),<br>Full text<br>& EP 590975 A1                | 1-15<br>5-7           |
| X<br>Y    | JP 3-281625 A (Somar Corp.),<br>12 December, 1991 (12.12.91),<br>Full text<br>(Family: none)                       | 1-15<br>5-7           |
| X<br>Y    | JP 1-113480 A (Sony Chemicals Corp.),<br>02 May, 1989 (02.05.89),<br>Full text<br>(Family: none)                   | 1-12<br>5-7           |
| Y         | JP 61-192722 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>27 August, 1986 (27.08.86),<br>Full text<br>& EP 193068 A1  | 5-7                   |
| Y         | JP 61-190521 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>25 August, 1986 (25.08.86),<br>Full text<br>& EP 193068 A1  | 5-7                   |
| A         | JP 60-99179 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>03 June, 1985 (03.06.85),<br>Full text<br>(Family: none)     | 1-15                  |
| A         | JP 59-27914 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>14 February, 1984 (14.02.84),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-15                  |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13571

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 10-316897 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.),<br>02 December, 1998 (02.12.98),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-15                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl<sup>7</sup> C08G59/50, 59/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl<sup>7</sup> C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPI/ Derwent

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                          | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | JP 64-70523 A (旭化成工業株式会社) 1989.03.16, 全文<br>& EP 304503 A1 | 1-15<br>5-7      |
| X<br>Y          | JP 1-110526 A (旭化成工業株式会社) 1989.04.27, 全文<br>(ファミリーなし)      | 1-11, 14<br>5-7  |
| X<br>Y          | JP 3-234782 A (旭化成工業株式会社) 1991.10.18, 全文<br>(ファミリーなし)      | 1-11<br>5-7      |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
 20.01.2004

国際調査報告の発送日  
 03.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 加賀 直人

4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X<br>Y                | JP 9-175848 A (旭化成工業株式会社) 1997. 07. 08, 全文<br>(ファミリーなし)                            | 1-11<br>5-7      |
| X<br>Y                | JP 4-53818 A<br>(ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー・コーン)<br>1992. 02. 21, 全文 & EP 459745 A2  | 1-15<br>5-7      |
| X<br>Y                | JP 4-320416 A<br>(ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー・コーン)<br>1992. 11. 11, 全文 & EP 459745 A2 | 1-15<br>5-7      |
| X<br>Y                | JP 6-207152 A<br>(ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー・コーン)<br>1994. 07. 26, 全文 & EP 590975 A1 | 1-15<br>5-7      |
| X<br>Y                | JP 3-281625 A (ソマール株式会社) 1991. 12. 12, 全文<br>(ファミリーなし)                             | 1-15<br>5-7      |
| X<br>Y                | JP 1-113480 A (ソニーケミカル株式会社) 1989. 05. 02, 全文<br>(ファミリーなし)                          | 1-12<br>5-7      |
| Y                     | JP 61-192722 A (旭化成工業株式会社) 1986. 08. 27, 全文<br>& EP 193068 A1                      | 5-7              |
| Y                     | JP 61-190521 A (旭化成工業株式会社) 1986. 08. 25, 全文<br>& EP 193068 A1                      | 5-7              |
| A                     | JP 60-99179 A (旭化成工業株式会社) 1985. 06. 03, 全文<br>(ファミリーなし)                            | 1-15             |
| A                     | JP 59-27914 A (旭化成工業株式会社) 1984. 02. 14, 全文<br>(ファミリーなし)                            | 1-15             |
| A                     | JP 10-316897 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998. 12. 02,<br>全文(ファミリーなし)                       | 1-15             |